

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-078006

(43)Date of publication of application : 22.03.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 06-212630

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 06.09.1994

(72)Inventor : INAMASU TOKUO

KURIYAMA KAZUYA

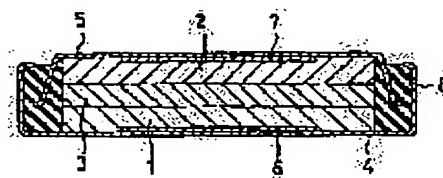
(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery with high energy density, allowable to deep charge/discharge, and with long life by constituting a positive active material with a specified composite oxide.

CONSTITUTION: A positive electrode active material is made of a composite oxide (example:

$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.10}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$) having layer structure represented by a formula of $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{M}_d\text{O}_2$ (M1 is Co, and M2 is at least one selected from B, Al, In, and Sn.). For example, the active material is mixed with acetylene black and polytetrafluoroethylene powder, the mixture is molded to form a positive electrode 1, the positive electrode 1 is pressed into a positive can 4 with a positive current collector 6, and a negative electrode (example: lithium foil) 2 is pressed in a negative can 5 through a negative current collector 7, then an electrolyte (example: $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ solution) and a separator 3 are combined to obtain a lithium secondary battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.02.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-78006

(43)公開日 平成8年(1996)3月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	C			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-212630

(22)出願日 平成6年(1994)9月6日

(71)出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72)発明者 稲益 徳雄

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

(72)発明者 栗山 和哉

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

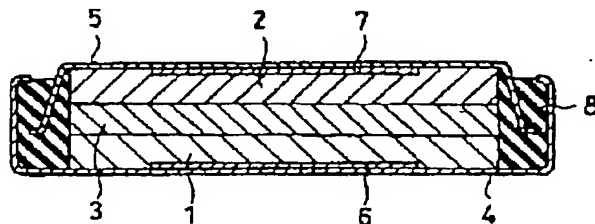
アサコーポレーション内

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 エネルギー密度の大きい長寿命のリチウム二次電池を提供する。

【構成】 本発明は、正極活物質が $\text{Li a N i b M}^1 \text{ c M}^2 \text{ O}_2$ で示される層状構造を有する複合酸化物からなり、 M^1 は C o であり、 M^2 は少なくとも B 、 A l 、 I n 、 S n から選ばれた1種以上の元素を含むことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d\text{O}_2$ で示される層状構造を有する複合酸化物からなり、 M^1 は Co であり、 M^2 は少なくとも B 、 Al 、 In 、 Sn から選ばれた 1 種以上の元素を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム二次電池に関するもので、さらに詳しくはその正極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、高エネルギー密度化のために作動電圧が 4V 前後を示す活物質や長寿命化のために負極に炭素材料を用いる電池などが注目を集めている。長寿命化のため負極に炭素材料を用いる場合であっても、正極の作動電圧が高いものでなければ高エネルギー密度電池が得られにくいということから LiCoO_2 や LiNiO_2 等の、 LiMO_2 で示される層状構造を有する化合物または LiMn_2O_4 等の、 LiM_2O_4 で示されるスピネル構造を有する化合物が提案され、すでに一部実用化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、 LiCoO_2 はコバルトが資源的に少なく価格が高いこと、及び容量が小さく不十分であること、また、資源的に安定なニッケルを用いた LiNiO_2 は、 LiCoO_2 に比べて容量が大きい反面サイクルに伴う容量の劣化が大きいこと、及び LiCoO_2 に比べて量産規模での安定化した合成が難しいことにより実用化するには問題があった。

【0004】 これらの問題を解決するために、 LiNiO_2 の Ni の一部を置換し複合化する研究開発も盛んに行われている。例えば、特開昭 62-264560、特開昭 63-114063、特開昭 63-211565、特開昭 63-299056、特開平 1-120765、特開平 2-40861、特開平 5-325966 では $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ で示される複合酸化物を正極に用いることが提案されているが、 LiNiO_2 に比べ初期容量が低下している。

【0005】 また、特開昭 62-256371、特開平 5-101827、特開平 5-198301、特開平 5-283076、特開平 5-299092、特開平 6-96768 等では、 LiNiO_2 中の Ni の一部を Co 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Cu 、 Mg 、 Ti 、 Mn 等の各種遷移金属で置換することが提案されているが、サイクル特性の改善が不十分である。

【0006】 一方、特開平 4-253162 では LiCoO_2 の Co の一部を Pb 、 Bi 、 B で置換する事が提案され、また特公平 4-24831 では一般式 AxMy

NzO_2 の Ni 等遷移金属元素 MI に、 Al 、 In 、 Sn 中の少なくとも 1 種の元素 N で置換する事が提案されている。さらに特開平 5-54889 では、一般式 $\text{Li}_x\text{My}_z\text{O}_2$ の、 Ni 等の遷移金属元素 MI に、周期律表 IIIB 、 IVB 、及び VB 族の非金属元素及び半金属元素、アルカリ土類金属元素及び Zn 、 Cu 、 Ti 等の金属元素の中から選ばれた 1 種または 2 種以上の元素 L で置換する事が提案されている。

【0007】 しかし、 LiCoO_2 では Co の一部を元素 L での置換が容易であったのに対し、 LiNiO_2 の Ni の一部を元素 L で置換した活物質の合成は困難であり、元素 L が構造中に取り込まれず、活物質中に不純物として残存し充放電効率の低下や自己放電の増大といった電池性能に悪影響を与えることが分かった。理由は断定できないが、 LiNiO_2 の場合 LiCoO_2 に比べ層状構造をとり難く、元素 L は結晶成長段階で C 軸方向への成長を阻害させ、元素 L の置換が起こり難く、不純物として残存したと考えられる。

【0008】 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、エネルギー密度の大きい長寿命リチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題について鋭意検討した結果、 LiNiO_2 においては Ni の一部を B 、 Al 、 In 、 Sn の元素で置換する場合、 Co を加えることにより非常に容易になることが分かった。この理由は断定できないが、 Co は Ni と同じ LiMO_2 型の層状構造をとり易く、 Co を加えることで C 軸方向への成長を阻害する事なく置換される。さらに、 LiCoO_2 中では、 B 、 Al 、 In 、 Sn の元素と Co が容易に置換し層状構造をとる事ができる。したがって、 LiNiO_2 中の Ni は、 Co と同時に B 、 Al 、 In 、 Sn の元素を加えることによりはじめて C 軸方向への成長を阻害する事なく均一に置換することができたものと考えられる。

【0010】 また、 LiNiO_2 中の Ni の一部を B 、 Al 、 In 、 Sn 等の元素で置換することを選択した理由を以下に示す。

【0011】 B 、 Al 、 In は 3 価を、 Sn は 4 価をとる事が知られているが、このような元素は電池反応に寄与しない。

【0012】 3 価の元素 B 、 Al 、 In で置換された部分では、リチウムが固定された形で存在する。この部分が Li 層の柱的な役割を果たし、充電末状態で酸素層間の反発を抑え、結晶構造の変化を抑制する。さらに検討したところ、これらの元素 B 、 Al 、 In が Co の存在により一様に結晶内に存在し、その効果を発揮する事が分かった。その結果酸素層間に残存するリチウムも一様に分散し、その効果を高めている。

【0013】 また、4 価の元素 Sn で置換された部分

は、酸素と強く結合しているために、充電末状態で酸素層間の反発を抑え、結晶構造の変化を抑制する。さらに検討したところ、 Sn 元素が Co の存在により一様に結晶内に存在し、その効果を発揮することが分かった。その結果、酸素層間で全体的に反発が抑制され、その効果を高めている。

【0014】 によって、以上の効果により本発明の活物質は、従来の LiNiO_2 に比べより深い充放電が可能であるので、容量が増大し、サイクル経過後の容量低下が小さいものと思われる。

【0015】

【作用】 LiNiO_2 に Co の存在下、 B 、 Al 、 In 、 Sn 等の元素で置換すると容量の増加及びサイクル特性が向上する理由は以下のように考えられる。

【0016】 一般的に、 LiNiO_2 を深い深度で充電すると、結晶構造の変化を起こし、さらには結晶構造の崩壊を起こす。層状構造中の Li が抜けることにより、酸素層間の反発が起こりより安定な結晶構造に変化したり、反発に耐えきれず結晶が崩壊する。

【0017】 これに対し、 LiNiO_2 中の Ni の一部を Co の存在下、 B 、 Al 、 In 、 Sn の様な元素で置換することにより、層状構造中に Li の動かない部分を作ることや酸素間の反発力を抑えることができるので、結晶構造の変化や崩壊を防ぐことができる。よって、従来の LiNiO_2 に比べ、深い充放電を行っても優れたサイクル安定性を示すものと思われる。

【0018】

【実施例】 以下、本発明の実施例について以下に説明する。

【0019】 (実施例 1) 層状構造を有するリチウム複合酸化物の調製にあたっては、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Ni_2CO_3 、 CoCO_3 、 B_2O_3 を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{B}$ のモル比が $1.03:0.89:0.10:0.01$ となるように秤量、混合し、酸素中、 750°C で 20 時間焼成した。焼成後乾燥空气中で冷却し、乾燥雰囲気中で粉砕した物を正極活物質とした。

【0020】 得られた正極活物質の X 線回折パターンにより、結晶が単一相で得られていることが分かった。

【0021】 この活物質を用いて次のようにして図 1 のコイン型リチウム二次電池を試作した。活物質とアセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレン粉末とを重量比 $85:10:5$ で混合し、トルエンを加えて十分混練した。これをローラープレスにより厚み 0.8mm のシート状に成形した。次にこれを直径 16mm の円形に打ち抜き減圧下 200°C で 15 時間熱処理し正極 1 を得た。正極 1 は正極集電体 6 の付いた正極缶 4 に圧着して用いた。負極 2 は、厚み 0.3mm のリチウム箔を直径 15mm の円形に打ち抜き、負極集電体 7 を介して負極缶 5 に圧着して用いた。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比 $1:1$ の混合溶剤に LiPF_6

F_6 を 1mol/l 溶解した電解液を用い、セパレータ 3 にはポリプロピレン製微多孔膜を用いた。上記正極、負極、電解液及びセパレータを用いて直径 20mm 厚さ 1.6mm のコイン型リチウム電池を作製した。この電池を A1 とする。なお、図 1 において、8 は絶縁パッキングである。

【0022】 (実施例 2) B_2O_3 の代わりに $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}$ のモル比が $1.03:0.89:0.10:0.01$ となるように秤量すること以外は上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質の X 線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池を A2 とする。

【0023】 (実施例 3) B_2O_3 の代わりに $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{In}$ のモル比が $1.03:0.89:0.10:0.01$ となるように秤量すること以外は上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質の X 線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池を A3 とする。

【0024】 (実施例 4) B_2O_3 の代わりに SnO を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Sn}$ のモル比が $1.03:0.89:0.10:0.01$ となるように秤量すること以外は上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質の X 線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池を A4 とする。

【0025】 (比較例 1) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCO_3 を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}$ のモル比が $1.03:1.00$ となるように秤量することの他は上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質の X 線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池を B1 とする。

【0026】 (比較例 2) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCO_3 、 CoCO_3 を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}$ のモル比が $1.03:0.90:0.10$ となるように秤量することの他は上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質の X 線回折パターンから、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池を B2 とする。

【0027】 (比較例 3) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCO_3 、 B_2O_3 を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{B}$ のモル比が $1.03:0.90:0.10$ となるように秤量することの他は上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質の X 線回折パターンから、 LiNiO_2 の層状結晶成長が悪く、十分に特定できない化合物の混合物であることが確認された。さらに、得られた正極活物質の化学分析を行なったところ、2 価の Ni が残存しており、 Ni の十分な酸化が起こらなかったことが推察される。この電池を B3 とする。

【0028】このようにして作製した電池A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3を用いて充放電サイクル試験を行った。試験条件は、充電電流3mA、充電終止電圧4.2V、放電電流3mA、放電終止電圧3.0Vとした。

【0029】これら作製した電池の充放電試験の結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

電池	1サイクル(mAh)		10サイクル(mAh)	
	充電容量	放電容量	充電容量	放電容量
A1	63	62	60	60
A2	64	61	59	59
A3	63	62	58	58
A4	64	62	61	60
B1	52	45	35	34
B2	50	43	28	28
B3	49	40	31	30

【0031】表1から分かるように本発明による電池A1, A2, A3, A4は比較電池B1, B2, B3に比べて初期充放電容量が大きく、さらに10サイクル後の減少が小さかった。

【0032】このようにして LiNiO_2 のNiをCoとB, Al, In, Snの共存下置換することにより初めて容量の増大とサイクルの安定性が実現できる。

【0033】なお、本発明は上記実施例に記載された活物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限定されるものではない。ま

た、負極に炭素材料を用いるものや、電解質、セパレータの代わりに固体電解質を用いるものなどにも適用可能である。

【0034】

【発明の効果】本発明は上述の如く構成されているので、放電容量の大きい可逆性に優れた長寿命のリチウム二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係るコイン型リチウム二次電池の断面図である。

【図1】

